

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/23817
C08B 37/08		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. August 1996 (08.08.96)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP96/00318	(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, FI, IS, JP, KR, NO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	26. Januar 1996 (26.01.96)	
(30) Prioritätsdaten:		Veröffentlicht
195 03 465.1	3. Februar 1995 (03.02.95)	Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): TANABE, Bettina [DE/DE]; Haus-Randerath-Strasse 4 a, D-41352 Korschenbroich (DE). WACHTER, Rolf [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 48, D-40595 Düsseldorf (DE).		

(54) Title: METHOD OF PREPARING LOW-VISCOSITY CATIONIC BIOPOLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NIEDRIGVISOSEN KATIONISCHEN BIOPOLYMEREN

(57) Abstract

The invention concerns a method of preparing low-viscosity cationic biopolymers having an average molecular weight of between approximately 10,000 and approximately 2,000,000, wherein: (a) fresh crustacean shells are treated with dilute aqueous mineral acid; (b) the resultant demineralized first intermediate product is treated with alkalihydroxide solution; (c) the resultant slightly deproteinized second intermediate product is treated with dilute aqueous mineral acid; (d) the resultant decalcified third intermediate product is finally treated with concentrated aqueous alkali solution and simultaneously deacetylated to a content of between 0.15 and 0.8 mol acetamide per mol of monomer unit; and (e) the deacetylated fourth intermediate product is subject to an after-treatment at a temperature ranging from 50 to 100 °C and optionally a pressure of between 1.5 and 3.0 bar.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser kationischer Biopolymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 2.000.000, bei dem man (a) frische Krustentierschalen mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt, (b) das resultierende demineralisierte erste Zwischenprodukt mit wäßriger Alkalihydroxidlösung behandelt, (c) das resultierende geringfügig deproteinisierte zweite Zwischenprodukt erneut mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt, (d) das resultierende decalcifizierte dritte Zwischenprodukt schließlich mit konzentrierter wäßriger Alkalilauge behandelt und dabei bis zu einem Gehalt von 0,15 bis 0,8 Mol Acetamid pro Mol Monomereinheit deacetyliert, und (e) das deacetylierte vierte Zwischenprodukt einer Nachbehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100 °C und gegebenenfalls einem Druck von 1,5 bis 3,0 bar unterwirft.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

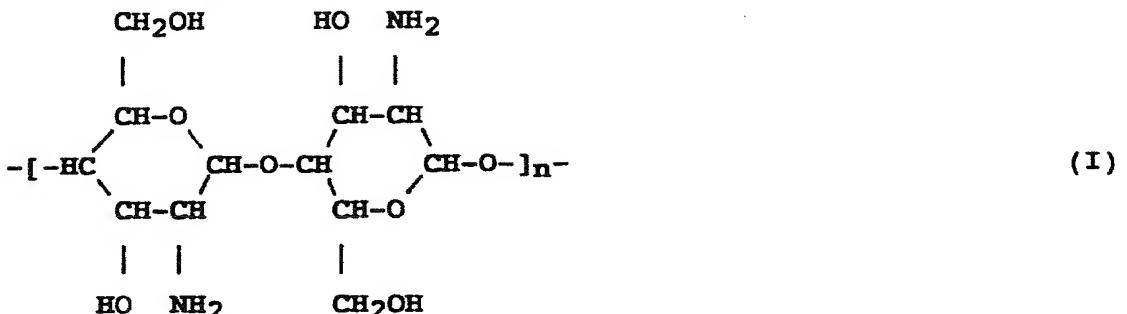
**Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen
kationischen Biopolymeren**

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen kationischen Biopolymeren durch Nachbehandlung von bekannten Deacetylierungsprodukten des Chitins sowie die Verwendung der Biopolymeren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Mitteln.

Stand der Technik

Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den - idealisierten - Monomerbaustein (I) enthalten. Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln, aber auch als Verdicker in Tensidgemischen eingesetzt.



Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von B.Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O.Skaugrud in Drug Cosm. Ind. 148, 24 (1991) und E.Onsoyen et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991) erschienen.

Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteinisiert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren zur Herstellung von - mikrokristallinem - Chitosan sind beispielsweise in der WO 91/05808 (Firextra Oy) und der EP-B1 0382150 (Hoechst) beschrieben.

Kationische Biopolymere der genannten Art weisen jedoch mehrere Nachteile auf: Sie sind schwerlöslich, trüben aus, weisen in wässrigen organischen Säuren eine gelförmige, häufig zu hohe Viskosität auf und sind anfällig gegenüber mikrobieller Kontamination.

Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat demnach darin bestanden, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von kationischen Biopolymeren zur Verfügung zu stellen, das frei von den geschilderten Nachteilen sind.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen kationischen Biopolymeren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 2.000.000 und vorzugsweise einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-%, bei dem man

- (a) frische Krustentierschalen mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt,
- (b) das resultierende demineralisierte erste Zwischenprodukt mit wäßriger Alkalihydroxidlösung behandelt,
- (c) das resultierende geringfügig deproteinisierte zweite Zwischenprodukt erneut mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt,
- (d) das resultierende decalcifizierte dritte Zwischenprodukt schließlich mit konzentrierter wäßriger Alkalilauge behandelt und dabei bis zu einem Gehalt von 0,15 bis 0,8 und insbesondere 0,2 bis 0,25 Mol Acetamid pro Mol Monomereinheit deacetyliert und
- (e) das deacetylierte vierte Zwischenprodukt einer Nachbehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100 °C und gegebenenfalls einem Druck von 1,5 bis 3,0 bar unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich kationische Biopolymere erhalten lassen, die in organischen Säuren gelöst eine vorteilhaft niedrige Viskosität aufweisen, wenn man an sich bekannte Deacetylierungsprodukte von seetierischem Chitin einer Temperaturnachbehandlung, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck unterwirft.

Einsatzstoffe

Als Einsatzstoffe kommen Schalen von Krustentieren, vorzugsweise Krebs-, Krabben-, Shrimps- oder Krillschalen in Frage. Im Hinblick auf die Kontaminierung durch Endotoxine und die antimikrobielle Stabilisierung der Endprodukte hat es sich als vorteilhaft erwiesen, fangfrische Rohstoffe einzusetzen. Dies kann in der Praxis z.B. bedeuten, daß frisch gefangene Krabben noch an Bord des Schiffes von ihren Schalen befreit und diese bis zu ihrer Verarbeitung tiefgefroren werden. Es ist natürlich ebenso möglich, den gesamten Fang einzufrieren und an Land weiterzuverarbeiten.

Demineralisierung

Die Demineralisierung ist als erster Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders wichtig, da auf diesem Wege Endotoxine entfernt, die Deproteinierung wesentlich erleichtert und schließlich die Grundlagen für die Herstellung von besonders aschearmen Biopolymeren gelegt werden. Die Demineralisierung wird durch Behandlung der Schalen mit wäßrigen Mineralsäuren, vorzugsweise verdünnter Salzsäure bei einer Tem-

peratur im Bereich von 15 bis 25, vorzugsweise etwa 20°C und einem pH-Wert von 0,3 bis 0,7, vorzugsweise etwa 0,5 durchgeführt.

Deproteinierung

Die Deproteinierung wird durch Behandeln der demineralisierten Zwischenprodukte mit wäßrigen Alkalihydroxidlösungen, vorzugsweise Natriumhydroxidlösung erreicht. Vorzugsweise führt man diesen Schritt bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 95, insbesondere 70 bis 80°C und einem pH-Wert von 12 bis 14 durch.

Decalcifizierung

Die Decalcifizierung gleicht in der Durchführung dem Demineralisierungsschritt. Auch hier wird das nunmehr deproteinierte Zwischenprodukt mit wäßrigen Mineralsäuren bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 25, vorzugsweise etwa 20°C und einem pH-Wert von 0,3 bis 0,7, vorzugsweise etwa 0,5 behandelt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das decalcifizierte Zwischenprodukt vor der nachfolgenden Deacetylierung bis auf einen Restwassergehalt von 5 bis 25 Gew.-% - bezogen auf das nichtentwässerte Produkt - zu trocknen.

Deacetylierung

Die Deacetylierung wird unter Verwendung von konzentrierten Basen, beispielsweise konzentrierter Natron- oder Kalilauge wiederum bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 95, insbesondere 70 bis 98°C und einem pH-Wert von 12 bis 14 durchgeführt. Der Abbau wird soweit durchgeführt, daß ein Biopolymer erhalten wird, das einen Gehalt von 0,15 bis 0,25, vorzugsweise 0,16 bis 0,2 Mol Acetamid pro Mol Monomerbaustein resultiert. Der Deacetylierungsgrad kann im wesentlichen durch die Reaktionszeit eingestellt werden, die üblicherweise bei 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 h liegt. Es hat sich ferner als vorteilhaft erwiesen, die Zwischenprodukte vor jedem neuen Verfahrensschritt neutral zu waschen.

Temperatur/Drucknachbehandlung

Die nach den Verfahrensschritten (a) bis (d) erhältlichen kationischen Biopolymeren stellen Gele dar, die als 2 Gew.-% Lösungen z. B. in Glycol- oder Essigsäure Viskositäten nach Brookfield im Bereich von 20.000 bis 30.000 mPa*s aufweisen. Durch eine Nachbehandlung bei erhöhten Temperaturen und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck kann die Viskosität soweit herabgesetzt werden, daß niedrigviskose Produkte mit einer Viskosität nach Brookfield im Bereich von 100 bis 2000 mPa*s resultieren. Typischerweise findet die Temperaturnachbehandlung beispielsweise in einem Rührkessel bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 100 und vorzugsweise 80 bis 95°C statt. Für die Temperaturnachbehandlung unter Druck empfiehlt sich die Verwendung eines Autoklaven. Bei der Autoklavierung

stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur in der Regel ein autogener Druck im Bereich von 1,5 bis 3,0 und vorzugsweise etwa 2 bar ein. Neben den kationischen Biopolymeren können auch deren Lösungen in organischen Säuren wie Essig- oder Glycolsäure autoklaviert werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen kationischen Biopolymeren lösen sich in organischen Säuren wie z.B. Essigsäure oder Glycolsäure klar und zeichnen sich beispielsweise als 2 Gew.-%ige Lösungen durch eine Viskosität nach Brookfield aus, die im Bereich von 100 bis 2000 und vorzugsweise von 200 bis 500 mPa*s liegt. Sie eignen sich daher zur Herstellung von kosmetischen Produkten wie beispielsweise Mitteln zur Haut- und Haarpflege und insbesondere Mitteln, die in Form von Sprays formuliert werden. Wird die Temperaturnachbehandlung im Autoklaven unter Druck durchgeführt, werden sterile Produkte erhalten, die sich in ausgezeichneter Weise auch für die Herstellung von pharmazeutischen Mitteln eignen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

BeispieleI. HerstellbeispieleVergleichsbeispiel V1:

(a) 1000 g frisch ausgelöste Krabbenschalen (Aschegehalt 31,8 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht) wurden getrocknet und über einen Zeitraum von 12 h bei 18°C mit 3000 ml verdünnter, 1 molarer Salzsäure bei einem pH-Wert von 0,5 behandelt. Anschließend wurde das demineralisierte Produkt neutral gewaschen; der Aschegehalt - bezogen auf Trockengewicht - betrug 0,79 Gew.-%.

(b) Das demineralisierte Produkt aus (a) wurden mit 5 Gew.-%iger Natriumhydroxidlösung im Gewichtsverhältnis 1 : 3 versetzt und 2 h bei 70°C gerührt. Anschließend wurde das deproteinisierte Produkt 18 h bei 30°C gehalten. Das resultierende Material wurde wieder neutral gewaschen; der Aschegehalt - bezogen auf Trockengewicht - betrug 0,6 Gew.-%.

(c) Das deproteinisierte Produkt aus (b) wurde wiederum im Gewichtsverhältnis 1 : 3 mit 1 molarer Salzsäure versetzt. Der Ansatz wurde bei 18°C etwa 1,5 h leicht gerührt und anschließend neutral gewaschen. Das decalcifizierte, leicht rosa gefärbte Produkt wies einen Aschegehalt - bezogen auf Trockengewicht - von 0,08 Gew.-% auf und wurde vor der Weiterverarbeitung durch Abpressen weitgehend von anhaftendem Wasser befreit.

(d) Das decalcifizierte Produkt aus (c) wurde im Gewichtsverhältnis 1 : 4 mit 65 Gew.-%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung versetzt und 4 h bei 95°C gehalten. Danach wurde das resultierende Chitosan mit Wasser neutral gewaschen, gefriergetrocknet und zermahlen. Es wurde ein blaß rosa gefärbtes Pulver erhalten, das sich in 1 Gew.-%iger Essigsäure auflöste. Der Acetylierungsgrad betrug nach $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung 0,17 Mol Acetamid/Mol Monomerbaustein. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 1:

100 g des 1 Gew.-%ig in Glycolsäure gelösten Gels des kationischen Biopolymers aus V1 wurden in einen Dreihalskolben überführt und über einen Zeitraum von 24 h bei einer erhöhten Temperatur von 90°C nachbehandelt. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2:

100 g des kationischen Biopolymers aus V1 wurden in einen Autoklaven überführt und über einen Zeitraum von 20 min bei einer erhöhten Temperatur von 120°C und einem autogenen Druck von 2 bar nachbehandelt. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

II. Viskositätsmessungen

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte in einem Brookfield RVT-Viskosimeter bei 20°C (Spindel 5, 10 UpM).

Tabelle 1
Viskositäten der 2 Gew.-%igen Gele

Bsp.	<u>Viskosität</u> mPa*s
1	200
2	1.500
v1	25.000

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen kationischen Biopolymeren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 2.000.000, bei dem man
 - (a) frische Krustentierschalen mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt,
 - (b) das resultierende demineralisierte erste Zwischenprodukt mit wäßriger Alkalihydroxidlösung behandelt,
 - (c) das resultierende geringfügig deproteinisierte zweite Zwischenprodukt erneut mit verdünnter wäßriger Mineralsäure behandelt,
 - (d) das resultierende decalcifizierte dritte Zwischenprodukt schließlich mit konzentrierter wäßriger Alkalilauge behandelt und dabei bis zu einem Gehalt von 0,15 bis 0,8 Mol Acetamid pro Mol Monomereinheit deacetyliert und
 - (e) das deacetylierte vierte Zwischenprodukt einer Nachbehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100°C und gegebenenfalls einem Druck von 1,5 bis 3 bar unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mineralsäure verdünnte Salzsäure einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkalihydroxidlösung Natriumhydroxidlösung einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schritte (a) und (c) bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 25°C und einem pH-Wert von 0,3 bis 0,7 durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schritte (b) und (d) bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 95°C und einem pH-Wert von 12 bis 14 durchführt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das decalcifizierte Zwischenprodukt aus Schritt (c) vor der Deacetylierung bis auf einen Restwassergehalt von 5 bis 25 Gew.-% trocknet.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zwischenprodukte vor jedem neuen Verfahrensschritt neutral wäscht.
8. Verwendung der kationischen Biopolymeren nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Mitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No PC1/EP 96/00318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08B37/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 174 (C-589), 25 April 1989 & JP,A,01 005553 (SHINTO PAINT CO LTD), 10 January 1989, see abstract ---	1-8
Y	GB,A,458 839 (DU PONT DE NEMOURS AND CO) 21 December 1936 see page 6 - page 7 ---	1-8
Y	FR,A,2 701 266 (JEON DONG-WON) 12 August 1994 see example 1 ---	1-8
A	WO,A,91 05808 (FIREXTRA OY) 2 May 1991 cited in the application --- -/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search 31 May 1996	Date of mailing of the international search report 10.06.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Lensen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00318

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 33, no. 1, 1 January 1987, NEW YORK US, pages 177-189, XP002004402 HENRYK STRUCZCZYK: "Microcrystalline Chitosan" ---	
A	DATABASE WPI Week 9443 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 348281 XP002004403 & SU,A,1 821 471 (FAR E FISHING IND TECH INST), 15 June 1993 see abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 96/00318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB-A-458839		NONE		
FR-A-2701266	12-08-94	CA-A-	2101079	09-08-94
		JP-A-	6239902	30-08-94
		JP-B-	7030123	05-04-95
		NO-A-	932662	09-08-94
		PL-A-	300024	22-08-94
WO-A-9105808	02-05-91	CA-A-	2067788	21-04-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

	Internationales Aktenzeichen PCI/EP 96/00318
--	--

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08B37/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 6 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen
--

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN
--

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 174 (C-589), 25.April 1989 & JP,A,01 005553 (SHINTO PAINT CO LTD), 10.Januar 1989, siehe Zusammenfassung ---	1-8
Y	GB,A,458 839 (DU PONT DE NEMOURS AND CO) 21.Dezember 1936 siehe Seite 6 - Seite 7 ---	1-8
Y	FR,A,2 701 266 (JEON DONG-WON) 12.August 1994 siehe Beispiel 1 ---	1-8
A	WO,A,91 05808 (FIREXTRA OY) 2.Mai 1991 in der Anmeldung erwähnt ---	-/-

<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
-------------------------------------	---

<input checked="" type="checkbox"/>	Siehe Anhang Patentfamilie
-------------------------------------	----------------------------

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfändischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfändischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31.Mai 1996	10.06.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Lensen, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00318

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd. 33, Nr. 1, 1.Januar 1987, NEW YORK US, Seiten 177-189, XP002004402 HENRYK STRUCZCZYK: "Microcrystalline Chitosan" ---	
A	DATABASE WPI Week 9443 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 348281 XP002004403 & SU,A,1 821 471 (FAR E FISHING IND TECH INST), 15.Juni 1993 siehe Zusammenfassung -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PLI/EP 96/00318

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB-A-458839		KEINE		
FR-A-2701266	12-08-94	CA-A-	2101079	09-08-94
		JP-A-	6239902	30-08-94
		JP-B-	7030123	05-04-95
		NO-A-	932662	09-08-94
		PL-A-	300024	22-08-94
WO-A-9105808	02-05-91	CA-A-	2067788	21-04-91